

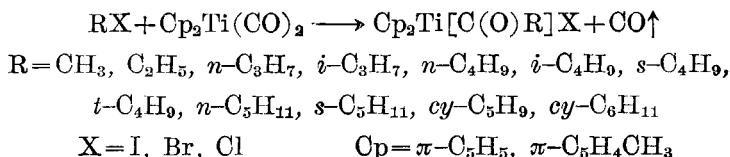
# 双(环戊二烯基)二羰基钛、双(甲基环戊二烯基)二羰基钛和卤代烃的反应

王积涛\* 王永梅 刘凤全

(南开大学化学系, 天津)

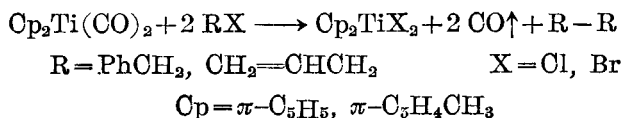
通过双(甲基环戊二烯基)二羰基钛、双(环戊二烯基)二羰基钛与卤代烃的反应合成了33个相应的酰基卤化钛, 其中31个未见文献报道. 研究了不同卤代烃与这些二羰基钛化合物反应的特点. 顺磁共振法显示反应都经过自由基中间体, 提出了羰基插入RX和R基偶联反应历程的初步结论.

Floriani 和 Fachinetti<sup>[1]</sup>曾报道双(环戊二烯基)二羰基钛与碘代烃反应, 得到(Ti-CO)部分插入RI的产物[I-TiC(O)-R]. 他们还对双(环戊二烯基)乙酰基氯化钛进行了X射线结构分析, 确定了酰基钛中羰基氧向钛原子配位, 羰基变形、钛—碳—氧的夹角小于80°<sup>[2]</sup>.  $\eta^2$ -CO的红外光吸收振动频率降低100~150 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{CO}$ ~1600 cm<sup>-1</sup>, 成为这类化合物的特征. 本文探讨了卤代烃分别和双(环戊二烯基)二羰基钛(1), 双(甲基环戊二烯基)二羰基钛(2)的反应:



得到的“插入”反应产物是稳定的黄色晶体, 有一定的熔点, 它们的物理常数和元素分析数据列于表1及表2.

1或2与苄基卤或烯丙基卤反应放出一氧化碳, 同时生成烃基偶联产物和双(环戊二烯基)或双(甲基环戊二烯基)二卤化钛:



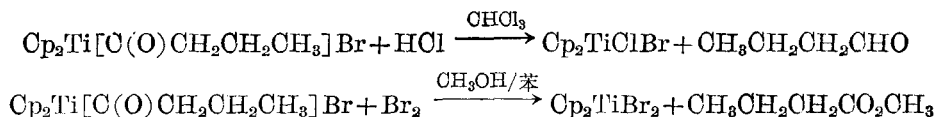
叔丁基卤与1反应时, 既产生烃基偶联产物, 也生成部分“插入”产物.

1,2-二溴乙烷与1反应, 放出一氧化碳的同时还放出乙烯气体, 溶液中留下双(环戊二烯基)二溴化钛, 没有得到“插入”反应的产物. 而1,4-二溴丁烷与等摩尔的1反应, 得到一次“插入”产物, 双(环戊二烯基)(5-溴代戊酰基)溴化钛. 我们认为这与反应过程的中间物有关, 对于1,2-二溴乙烷与1反应, 其中间物可能经过[TiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br]阶段. 由于金属 $\beta$ -位的卤化物非常容易消除生成烯烃, 推测钛的中间物也很容易分解成乙烯.

卤代烃在反应中的活性显示出很大差别, 从放出一氧化碳气体的速度可以定性地观察到

RI>RBr>RCl, 以溴代烷为例, 六个碳以下的烷基在 15°~40°C 之间均能进行“插入”反应, 六个碳以上的溴化物(包括己基)不能进行“插入”反应, 得到的是一系列高聚物, 只有溴代环己烷可以顺利进行“插入”反应, 产率 68%。把环戊二烯基改为甲基环戊二烯基对反应的影响不大, 双(甲基环戊二烯基)配位的钛和双(环戊二烯基)配位的钛以同样的方式与卤代烃发生反应。

以双(环戊二烯基)丁酰基溴化钛为代表的酰基钛溴化物, 酸性水解 Ti-(CO)-Br 部分, 可以得到 78% 以上丁醛。在甲醇和苯的溴溶液中可以检测出丁酸甲酯, 产率 35%:



这说明虽然酰基的碳、氧同时与钛配位, 但仍然可以被极性试剂异裂下来。

合成化合物的 IR 在 1600 cm<sup>-1</sup> 左右都有一个很强的吸收峰(见表 1, 2), 属于  $\eta^2$ -CO 的振动频率。由于氧对中心钛的配位, 削弱了羰基的双键性质, 故它的振动频率比正常的羰基约低了 150 cm<sup>-1</sup>。

化合物的 <sup>1</sup>H NMR 谱数据显示, 当酰基代替了双(环戊二烯基)或双(甲基环戊二烯基)二溴化钛中的一个溴原子时, 环戊二烯基环质子及其甲基质子的化学位移明显地向高场移动。说明在这类化合物中, 酰基比溴对环戊二烯基有更大的屏蔽作用。同时, 由于羰基上的氧对钛原子的空 d 轨道配位, 使钛核周围的电子云密度比在 Ti-Br 键时要大一些, 钛核的有效核电荷相应降低<sup>[3]</sup>。因此, 酰基代替卤素后, 增大了钛核对环上质子的屏蔽效应。

观察双(甲基环戊二烯基)酰基溴化钛系列化合物环上质子的化学位移值。在环上引入一个甲基后, 环上质子的分裂值增大, 并且峰的分裂呈现不对称的 AA'BB' 形式。分裂状况与酰基的 R 基有关。当 R 基是伯取代基时, 环上质子分裂为 1:2:1 的三重峰; 若 R 是仲取代基, 则分裂为四组等强度的峰; R 是叔丁基时, 四组峰的分裂更为显著。说明酰基不仅通过电子效应对环上质子有影响, 还通过空间对环上质子有一定的作用。

用顺磁共振法跟踪不同卤代烃与 **1** 的反应。顺磁信号表明: 同一种反应得到相同中间体的 ESR 谱。所有卤代烃与 **1** 反应都有 ESR 信号, 说明这些反应都经过自由基中间体历程。

## 实 验

熔点仪未经校正。IR 用 IR-408 型红外分光光度仪, KBr 压片测定。<sup>1</sup>H NMR 用 PMX-60 型和 FX-90Q 型仪, 在 CDCl<sub>3</sub> 中测定, 内标 TMS。所有反应都在无水无氧条件下进行。

**1 和 2 的合成**<sup>[4]</sup> 把 5g(20 mmol) 双(环戊二烯基)二氯化钛和 5g(18 mmol) 双(甲基环戊二烯基)二氯化钛分别加入 250 mL Schlenk 瓶中, 再加入 1g(37 mmol) 铝箔和 100 mL THF 及微量的 HgCl<sub>2</sub>。抽真空-充氩气, 重复三次后通入 CO。在室温, 电磁搅拌下反应。当吸收 CO 的量达 900 mL 时, 反应结束。氩气保护下, 将反应液转移到填有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的柱子上, 用 100 mL 己烷分两次淋洗。真空抽去溶剂, 得到 3.7 g 红色晶体 **1**, 产率 79%。**2** 是黑红色的液体, 产率 88%。

**1 与卤代烃的反应** 在 250 mL Schlenk 瓶中, 加入 1.7 g(7 mmol) **1**、30 mL 甲苯和 2.4 g(22 mmol) 溴乙烷, 在电磁搅拌下反应。慢慢放出 160 mL CO, 同时有黄色沉淀。过滤, 用 20 mL 甲苯洗涤, 在 3:1 二氯甲烷-正庚烷中结晶, 得黄色晶体, 分析数据见表 1。

表1 双(环戊二烯基)酰基钛的分析及光谱数据

$(C_5H_5)_2Ti[C(O)R]X$		产 率 (%)	m. p. (°C)	元 素 分 析 (%) (括号内为理论计算值)				$\nu_{CO}$ ( $cm^{-1}$ )	$\delta_H$ (ppm)			
R	X			Ti	C	H	X		$C_5H_5$	$CH_2CO$	$(CH_2)_n$	$CH_3$
$n-C_3H_7$	I	88	152	12.73(12.75)	44.71(44.70)	4.68(4.52)	33.46(33.78)	1600	5.79(s)	3.30(t)	1.89~1.63(m)	1.08(t)
$n-C_4H_9$	I	82	134~136	12.18(12.29)	45.88(46.18)	4.99(4.87)	32.60(32.53)	1590	5.79(s)	3.32(t)	1.83~1.65(m)	0.99(t)
$n-C_5H_{11}$	I	74	125~126	11.70(11.86)	47.21(47.55)	5.52(5.20)	31.70(31.43)	1605	5.80(s)	3.31(t)	1.85~1.68(m)	0.95(t)
$s-C_5H_{11}$	I	75	—	11.74(11.86)	47.32(47.55)	5.48(5.20)	—(31.43)	1590	5.82(s)	3.21(m)	1.56~1.48(m)	1.01(t)
$cy-C_5H_{11}$	I	48	117~119	11.45(11.51)	49.72(49.16)	4.07(5.05)	30.26(30.51)	1590	5.82(s)	3.20		1.58(s)
$C_2H_5$	Br	75	122~123	15.47(15.24)	49.33(49.52)	4.63(4.76)	25.43(25.40)	1605	5.77(s)	3.25(q)		1.42(t)
$n-C_3H_7$	Br	82	117~119	14.58(14.57)	50.82(51.09)	5.30(5.17)	24.50(24.33)	1610	5.76(s)	3.28(t)	1.84(m)	1.09(t)
$i-C_3H_7$	Br	81	122	14.57(14.57)	51.41(51.09)	5.63(5.17)	23.96(24.33)	1605	5.79(s)	3.25(m)		1.55(d)
$n-C_4H_9$	Br	70	110~111	13.57(14.07)	52.52(52.78)	5.58(5.57)	23.14(23.46)	1605	5.77(s)	3.11(m)	2.08~1.84(m)	0.99(t)
$s-C_4H_9$	Br	74	116~117	14.12(14.07)	52.51(52.78)	5.50(5.57)	23.43(23.46)	1590	5.78(s)	3.20(m)	2.40~1.84(m)	1.11(t)
$t-C_4H_9$	Br	70	120~121	14.10(14.07)	52.51(52.78)	5.72(5.57)	23.25(23.46)	1590	5.80(s)			1.42(s)
$C_4H_9Br$	Br	73	103~104	11.20(11.36)	42.72(42.68)	4.56(4.27)	37.20(37.87)	1605	5.78(s)	3.61~3.29(m)	2.47(m)	1.63(m)
$cy-C_5H_9$	Br	68	123~124	13.74(13.49)	54.85(54.13)	5.77(5.35)	22.98(22.51)	1597	6.07(s), 5.83(s)	3.86(m)	2.50~1.82(m)	
$cy-C_5H_{11}$	Br	67	144~146	13.01(12.98)	54.91(55.33)	5.83(5.69)	21.70(21.65)	1600	6.02(s), 3.83(s)	3.10(m)	2.15~1.30(m)	
$t-C_4H_9$	Cl	—	—	16.48(16.08)	60.74(60.33)	6.05(6.37)	12.06(11.89)	1605	5.80(s)			1.36(s)

表2 双(甲基环戊二烯基)酰基钛的分析及光谱数据

(MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ti[C(O)R]X		产率 (%)	m. p. (°C)	元素分析 (%) (括号内为理论计算值)				$\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\delta_H$ (ppm)				
R	X			Ti	C	H	X		C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> CO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	I	70	106~108	12.30(12.74)	44.56(44.72)	5.15(4.52)	34.20(33.76)	1613	*5.84 5.67	1.80(s)			3.16(s)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	63	105~107	11.83(12.28)	46.28(46.20)	5.25(4.87)	32.76(32.54)	1592	5.30~6.16	1.80(s)	3.23(q)		1.42(t)
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	78	106~108	11.50(11.85)	47.02(47.55)	5.30(5.24)	31.60(31.40)	1601	*5.80	1.80(s)	3.57(t)	2.15~1.35(m)	1.06(t)
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	71	115~117	11.99(11.85)	47.23(47.55)	5.31(5.24)	31.48(31.40)	1586	5.87 5.73	1.80(s)	3.50~3.03(m)		1.46(d)
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	I	68	105~107	11.88(11.46)	48.96(48.83)	5.35(5.54)	30.50(30.35)	1583	*5.83	1.81(s)	3.56(t)	1.90~1.10(m)	0.99(t)
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	I	65	115~117	11.30(11.46)	49.08(48.83)	5.52(5.54)	30.73(30.35)	1580	—	—	—	—	—
<i>cy</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	I	50	125~127	10.55(10.78)	51.29(51.37)	5.93(5.67)	28.43(28.57)	1587	*5.82	1.82(s)	3.15	2.01~1.34(m)	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	75	136~138	13.88(13.96)	51.76(52.51)	5.54(5.58)	24.10(23.29)	1598	6.17 5.78 5.22	1.77(s)	3.22(q)		1.40(t)
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	82	138~140	13.62(13.41)	53.80(53.80)	5.80(5.93)	22.43(22.37)	1602	6.16 5.60 5.42	1.80(s)	3.23(t)	2.10~1.50(m)	1.10(t)
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	72	137~139	13.07(13.41)	53.49(53.80)	6.21(5.93)	22.79(22.37)	1580	6.26 5.74 5.58 5.34	1.77(s)	3.00(m)		1.5(d)
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	78	133~135	13.11(12.91)	54.97(55.01)	6.48(6.25)	21.79(21.53)	1598	6.19 5.60 5.40	1.80(s)	3.24(t)	2.03~1.10(m)	1.00(t)
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	71	137~139	13.05(12.91)	55.08(55.01)	6.33(6.25)	21.62(21.53)	1598	6.17 5.61 5.40	1.80(s)	3.24(d)	1.83~1.36(q)	1.09(d)
<i>s</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	74	136~138	12.97(12.91)	54.73(55.01)	6.36(6.25)	21.58(21.53)	1598	6.26 5.83 5.56 5.33	1.80(s)	2.70(m)	1.51(d) 2.10~1.40(m)	1.13(t)
<i>cy</i> -C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	Br	70	138~140	12.78(12.51)	56.36(56.44)	6.36(6.01)	21.33(20.86)	1590	6.22 5.66 5.59 5.27	1.72(s)	3.66(m)	2.30~1.35(m)	
<i>cy</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Br	69	140~142	12.17(12.06)	57.28(57.45)	6.37(6.30)	20.31(20.12)	1585	6.25 5.82 5.58 5.34	1.82(s)	2.84(m)	2.50~1.30(m)	
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	50	159~160	14.65(14.67)	62.53(62.53)	6.96(7.00)	10.93(10.89)	1575	6.08 5.80 5.65 5.26	1.80(s)			1.28(s)

\* 以二甲亚砜-d<sub>6</sub> 做溶剂, 其余用 CDCl<sub>3</sub>。

2 与 RX 的反应配比和 1 与卤代烃的相同。产物分析数据见表 2。

1 与溴化苄的反应 置 2.5 g (11 mmol) 1 于 Schlenk 瓶中, 加入 50 mL 己烷, 5.48 g (32 mmol) 溴化苄, 反应很快进行, 放出约 470 mL (21 mmol) CO, 并有大量红色沉淀。过滤, 得 3.2 g 双(环戊二烯基)二溴化钛, 产率 88.6%。蒸干滤液, 得无色晶体, 重结晶, 得 1.7 g, 产率 87.3%, m. p. 51~52°C。其 IR 谱与标准谱图对照, 证明是  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ 。

用烯丙基氯代替溴化苄与 1 反应, 得到二氯二茂钛(87%), 放出相当于 2 倍摩尔比的 CO, 用 GO 将标准物同上法分离的有机化合物对照, 证明是偶联产物, 1, 5-己二烯。

1 与 1, 2-二溴乙烷的反应 方法同上。在放出气体中检测到乙烯气体。其固体沉淀为双(环戊二烯基)二溴化钛。产率 50%。

化合物的酸解和醇解 将 4 g (12 mmol) 双(环戊二烯基)丁酰基溴化钛用 2 mL  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸和 20 mL 氯仿混合, 搅拌反应, 变成红色沉淀。30 min 后过滤, 有机层用氯化钙干燥, 蒸馏, 馏出液与标准的丁醛在气相色谱上作定量对比, 证明是丁醛, 产率 78%。

本工作承教育部(现称教委)科研基金资助。

#### 参 考 文 献

- [1] Floriani, C.; Fachinetti, G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 790.
- [2] Fachinetti, G.; Floriani, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 23, 2299.
- [3] 陈寿山, 刘以寅, 化学学报, **1982**, *40*, 913.
- [4] Demerseman, B.; Bouquet, G.; Bigorge, M., *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *101*, C24.

### The Reactions of Bis (cyclopentadienyl) dicarbonyl Titanium or Bis (methylcyclopentadienyl) dicarbonyl Titanium with Alkyl Halides

Wang Ji-Tao\* Wang Yong-Mei Liu Feng-Qian

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

#### Abstract

Alkyl halides reacted with bis(methylcyclopentadienyl) dicarbonyl titanium and bis(cyclopentadienyl)dicarbonyl titanium respectively to give the corresponding acyl titanium halides, 31 of which have not been reported before. The reaction of different types of alkyl halides towards these carbonyl titanium was studied. ESR study showed that they involved free radical intermediates. A tentative proposal of the reaction mechanism explaining how CO is inserted into R-X and how coupling of some R groups takes place is suggested.